

## ORGANIC MULTILAYERED ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

Publication number: JP2000182776

Publication date: 2000-06-30

Inventor: SHI JIANMIN; TANG CHING W; KLUBEK KEVIN P

Applicant: EASTMAN KODAK CO

Classification:

- international: C09K11/06; H01L51/00; H01L51/30; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22; C09K11/06; H01L51/00; H01L51/05; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22; (IPC1-7): C09K11/06; H05B33/22; H05B33/14

- European: H01L51/50E; H01L51/00M6D; H01L51/00M6D12

Application number: JP19990348434 19991208

Priority number(s): US19980208172 19981209

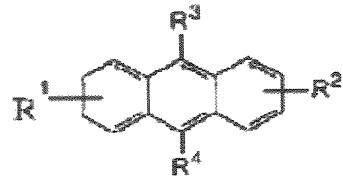
Also published as:

EP1009044 (A2)  
 US6465115 (B2)  
 US2002028346 (A1)  
 EP1009044 (A3)

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2000182776

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic compound other than aromatic amine as a hole transport layer of an organic EL (electroluminescence) element. **SOLUTION:** This organic EL element contains an anode and a cathode and also contains a hole transport layer and an electron transport layer arranged so as to cooperate with the hole transport layer between the anode and the cathode. The hole transport layer contains an organic compound represented by the formula. In the formula, substituent groups R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, and R<sub>4</sub> separately show hydrogen, 1-24C alkyl group, 5-20C aryl group or substituted aryl group, 5-24C hetroaryl group or substituted hetroaryl group, fluorine, chlorine, bromine, or a cyano group.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide





素子の印加電圧が一定である場合には電流密度を高くすることができる。E.L.強度はE.L.素子を流れる電流密度に直線比例するため、このようないい二層構造の有機系発光体により、発光のE.L.素子は対称的に二つボルト程度の電圧でE.L.素子を動作させることができである。このように、二層型有機系E.L.素子は、単位電力投入量当たりのE.L.出力の点で高い発光効率を達成しており、したがってフラットパネルディスプレイ用明るい。

【0005】 認受人共通のTangの米国特許第4, 356, 429号に、鋼フロシアニンのようなボルフィリン系化合物を含む厚さ1.000人のE.L.輸送層とボリ(スチレン)中にテトラフェニルブタジエンを含む厚さ1.000人の電子輸送層とを有する有機系発光体が構成されたE.L.素子が記載されている。アノードは導電性インジカム鋼酸化物(I TO)ガラスで形成され、そしてカソードは銅層としている。このE.L.素子は、3.0~4.0 mA/cm<sup>2</sup>の範囲内平均電流密度において20ボルトのバイアスをかけた場合に青緑光を発した。この素子の輝度は5 c d/m<sup>2</sup>であった。

【0006】 二層型有機系E.L.素子のさらなる改良が、認受人共通のVan Slykeらの米国特許第4, 539, 507号に記載されている。Van Slykeらは、正孔輸送層に含まれるTangのボルフィリン系化合物に代えてアミン系化合物を使用することにより、E.L.発光効率の劇的な向上を実現した。当該E.L.素子は、正孔輸送層として1, 1-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)シクロヘキサンのような芳香族第三アミンを用い、また電子輸送層として4, 4'-ビス(5, 7-ジメチーベンチル-2-ペニルキサリル)-スルホベニチウムを用いることにより、約20ボルトのバイアス時に、単位注入電荷量当たりフォトン約1.2%の量子効率で青緑光を発することができた。

【0007】 以来、有機系E.L.素子の正孔輸送層のための材料として芳香族アミンを使用することは、E.L.素子性能の面について各種アミンが多くの従来技術に開示されているように認められている。正孔輸送材料パラメータの改良には、正孔輸送動度の増加、構造のさらなる非晶質化、ガラス転移温度の上昇、そして電気化学的安定性の向上が含まれる。これらの改良型アミンによる有機系E.L.素子の改良点として、発光効率の向上、動作寿命及び保存寿命の延長、そして熱的許容度の拡大が挙げられる。例えば、認受人共通のVan Slykeらの米国特許第5, 061, 569号に、改良型アリールアミン系正孔輸送材料が記載されている。認受人共通のShiらの米国特許第5, 594, 450号には、高温度E.L.素子用に設計されたガラス転移温度が16.5°C程度と高い芳香族アミンが記載されている。Shiらの米国特許第5, 374, 489号には、安定な非晶質ガラスを形成して優れた正孔輸送材料

として機能する新規なπ-共役系スターバースト分子の4, 4', 4"-トリス(3-メチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDA-TA)が記載されている。

【0008】

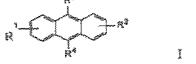
【特許解決しようとする課題】芳香族アミン類の正孔輸送特性が周知であるとの前提に立てば、有機系E.L.素子の正孔輸送層に芳香族アミン類の有機化合物を使用することは一般的ではない。しかしながら、二層型E.L.素子の正孔輸送層として芳香族アミン類を使用することには大きな欠点がある。すなわち、一般にアミン類は強い電子供与体であるため、電子輸送層に用いられる発光材料と相互作用して、発光消光中心を形成せしめ、ひいてはE.L.発光効率を低下させることになる場合がある。本発明の目的は、有機系E.L.素子の正孔輸送層として芳香族アミン類以外の有機化合物であってE.L.性能の向上をもたらすもの提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的は、アノードとカソードを含み、さらにはそれらの間に正孔輸送層及び前記正孔輸送層と共通關係にあるように配置された電子輸送層を含んで成る有機系多層型エレクトロルミネセンス素子であって、前記正孔輸送層が下式1の有機化合物を含むことを特徴とするものにおいて達成される。

【0010】

【化1】

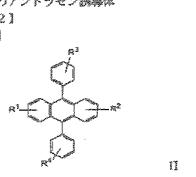


【0011】上式中、置換基R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、各々独立に、水素、炭素原子数1~24のアルキル基、炭素原子数5~20のアリール基もしくは置換アリール基、炭素原子数5~24のヘテロアリール基もしくは置換ヘテロアリール基、フッ素、塩素、臭素、又はシアン基を表す。正孔輸送層材料の代例として以下のa)~c)が挙げられる。

a)式1のアントラセン誘導体

【0012】

【化1】



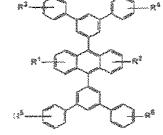
【0013】上式中、置換基R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>

は、各々独立に、水素、炭素原子数1~24のアルキル基、炭素原子数5~20のアリール基もしくは置換アリール基、炭素原子数5~24のヘテロアリール基もしくは置換ヘテロアリール基、フッ素、塩素、臭素、又はシアン基を表す。

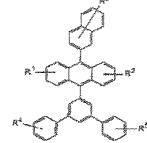
b)式II, IV, VIのアントラセン誘導体

【0014】

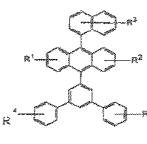
【化1】



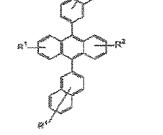
III;



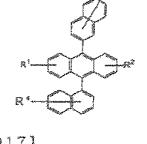
VI;



VII;



IV; 又は



VIII;

【0015】上式中、置換基R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、各々独立に、水素、炭素原子数1~24のアルキル基、炭素原子数5~20のアリール基もしくは置換アリール基、炭素原子数5~24のヘテロアリール基もしくは置換ヘテロアリール基、フッ素、塩素、臭素、又はシアン基を表す。正孔輸送層材料の代例として以下のa)~c)が挙げられる。

a)式VIのアントラセン誘導体

【0016】

【化1】



【0017】

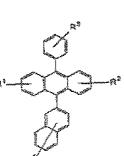
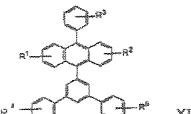
【化1】

【0018】上式中、置換基R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、各々独立に、水素、炭素原子数1~24のアルキル基、炭素原子数5~20のアリール基もしくは置換アリール基、炭素原子数5~24のヘテロアリール基もしくは置換ヘテロアリール基、フッ素、塩素、臭素、又はシアン基を表す。

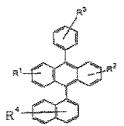
【0019】当該正孔輸送層に用いられる芳香族炭化水素又は縮合芳香族炭化水素は、アルキルアミノ部分又はアリールアミノ部分を含む必要がないといつ特徴を有する。本発明による有機化合物のイオン化ボテンシャルは5.0 eVよりも高い。本発明による正孔輸送層は、電子輸送層もしくは発光層又は発光層として機能する電子輸送層と共に効果的に働き、効率の高いエレクトロルミネセンス素子を提供する。

【0020】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の有機E.L.素子の構成に採用される基本構造を示すものである。この二層型構造は有機正孔輸送層3と有機電子輸送層4を含んで成る。当該電子輸送層は、エレクトロルミネセンスが生じる発光層である。両者を合わせて有機E.L.構



X; 又は



XI

【0021】上式中、置換基R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、各々独立に、水素、炭素原子数1~24のアルキル基、炭素原子数5~20のアリール基もしくは置換アリール基、炭素原子数5~24のヘテロアリール基もしくは置換ヘテロアリール基、フッ素、塩素、臭素、又はシアン基を表す。

【0022】図3は、図1に示した二層構造を有する有機系E.L.素子のエンド-エンド位の構造図を示すものである。当該有機系E.L.素子は、特徴的な低イオン化ボテンシャル基、炭素原子数5~24のヘテロアリール基もしくは置換ヘテロアリール基と電子輸送層との間に正孔注入障壁を生ぜしめた場合にアリールアミン類は活性化しないことである。有機材料の層では最も低いレベルのイオン化ボテンシャルを有することも確認されている。このため、二層型E.L.素子において正孔輸送層と電子輸送層との間に正孔注入障壁を生ぜしめた場合にアリールアミン類は活性化しないものとなる。正孔輸送層として各種アリールアミン類を使用することにより高効率E.L.素子が製作されている。有機系E.L.素子において特に有用であることが知られているアリールアミン類は下式VIIで表される。

クロトロルミネセンスを生じることとなる。

【0024】E.L.素子に常用されている正孔輸送材料はアリールアミン類である場合がほとんどであるが、これはその正孔の移動性が通常の有機材料に認められる最高レベルにあるからである。有機系E.L.素子のような電流駆動型素子の場合、素子の動作に必要な電圧がかかるので、移動性の高い材料が望まれる。アリールアミン類はまた、有機材料の層では最も低いレベルのイオン化ボテンシャルを有することも確認されている。このため、二層型E.L.素子において正孔輸送層と電子輸送層との間に正孔注入障壁を生ぜしめた場合にアリールアミン類は活性化しないものとなる。

【0025】図2は、本発明の有機系E.L.素子の別の構成を示すものである。これは改変型二層構造である。E.L.素子は正孔輸送層と電子輸送層の間に発光層を含む。この発光層がエレクトロルミネセンスを生じる層である。このように、層300が正孔輸送層であり、層400が発光層であり、層500が電子輸送層であり、そしてこれらを合わせて有機E.L.素子600を形成する。層200はアノードであり、そして層700はカソードである。基板は層100である。本図は例示的目とししたものではない。

【0026】図3は、図1に示した二層構造を有する有機系E.L.素子のエンド-エンド位の構造図を示すものである。当該有機系E.L.素子は、特徴的な低イオン化ボテンシャル基、炭素原子数5~24のヘテロアリール基もしくは置換ヘテロアリール基と電子輸送層との間に正孔注入障壁を生ぜしめた場合にアリールアミン類は活性化しないことである。有機材料の層では最も低いレベルのイオン化ボテンシャルを有することも確認されている。このため、二層型E.L.素子において正孔輸送層と電子輸送層との間に正孔注入障壁を生ぜしめた場合にアリールアミン類は活性化しないものとなる。

【0027】図2は、本発明の有機系E.L.素子の別の構成を示すものである。これは改変型二層構造である。E.L.素子は正孔輸送層と電子輸送層の間に発光層を含む。この発光層がエレクトロルミネセンスを生じる層である。このように、層300が正孔輸送層であり、層400が発光層であり、層500が電子輸送層であり、そしてこれらを合わせて有機E.L.素子600を形成する。層200はアノードであり、そして層700はカソードである。基板は層100である。本図は例示的目とししたものではない。

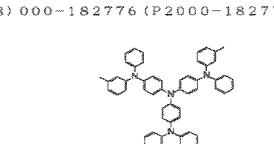
【0028】図3は、図1に示した二層構造を有する有機系E.L.素子のエンド-エンド位の構造図を示すものである。当該有機系E.L.素子は、特徴的な低イオン化ボテンシャル基、炭素原子数5~24のヘテロアリール基もしくは置換ヘテロアリール基と電子輸送層との間に正孔注入障壁を生ぜしめた場合にアリールアミン類は活性化しないことである。有機材料の層では最も低いレベルのイオン化ボテンシャルを有することも確認されている。このため、二層型E.L.素子において正孔輸送層と電子輸送層との間に正孔注入障壁を生ぜしめた場合にアリールアミン類は活性化しないものとなる。

【0029】アリールアミン類はE.L.素子の正孔輸送材料として有用であるが、いくつかの欠点もある。第一に、有機材料の一種として、アリールアミン類は比較的強い電子供与体である。すなわち、酸化されやすく、したがって屈曲構造下では不安定であることを意味する。第二に、E.L.素子の電子輸送層に隣接した正孔輸送層として使用した場合、アリールアミン類は電子輸送層と相互作用して非発光性中心を生ぜしめ、エレクトロルミネセンスの低減をもたらす可能性がある。第三に、アリールアミン類のイオン化ボテンシャルが低いため、アリールアミン類のイオン化ボテンシャルが低いため、同様にエレクトロルミネセンスの低減をもたらすことがある。このように理由から、新規正孔輸送材料はE.L.素子性能を一段と改良するのに有用である。

【0030】本発明における新規正孔輸送材料は、20個以上の炭素原子を含む分子構造を有する芳香族炭化水素又は縮合芳香族炭化水素を含む。当該正孔輸送層は下式1の有機化合物を含む。

【0031】

【化20】

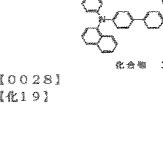


化合物 4

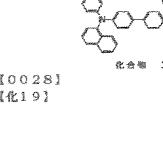
【0032】上式中、A<sub>n</sub>はアリーレン基、好ましくはフェニレン部分であり、nは1~4の整数であり、そしてR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、各々独立に選ばれたアリール基である。これらのアリールアミン類はE.L.素子の正孔輸送層として特に有用である。

【0033】

【化21】



化合物 1



化合物 2



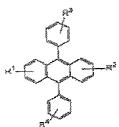
化合物 3

【0034】上式中、置換基R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、各々独立に、水素、炭素原子数1~24のアルキル基、炭素原子数5~20のアリール基もしくは置換アリール基、炭素原子数5~24のヘテロアリール基もしくは置換ヘテロアリール基、フッ素、塩素、臭素、又はシアン基を表す。正孔輸送層材料として以下のもののが挙げられる。

a)式IVのアントラセン誘導体

【0035】

【化21】



【0034】上式中、置換基R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、各々独立に、水素、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数5～20のアリール基もしくは置換アリール基、フッ素、塩素、又はシアン基を表す。下記の分子構造は、上記一般式IIを表されたアントラセン誘導体の具体例を構成するものである。これらの化合物はE-L素子における正孔輸送材料として特に有用である。

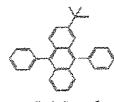
【0035】

【化22】

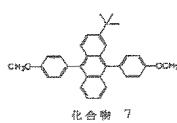


【0036】

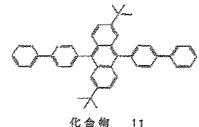
【化23】



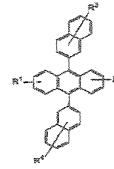
化合物 6



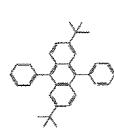
化合物 7



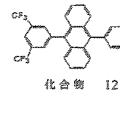
化合物 11



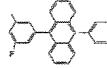
IV



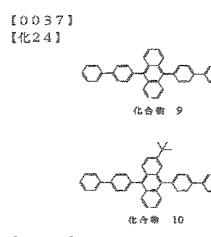
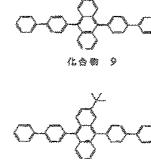
化合物 8



化合物 12



化合物 13

【0037】  
【化24】

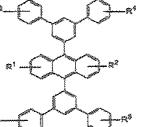
化合物 10

【0038】  
【化25】

【0039】b) 式III、IV、Vのアントラセン誘導体

【0040】

【化26】



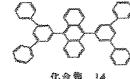
【0041】

【化27】

【0042】上式中、置換基R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、各々独立に、水素、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数5～20のアリール基もしくは置換アリール基、フッ素、塩素、又はシアン基を表す。下記の分子構造は、上記一般式III、IV、Vを表されたアントラセン誘導体の具体例を構成するものである。これらの化合物はE-L素子における正孔輸送材料として特に有用である。

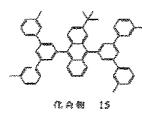
【0043】

【化28】

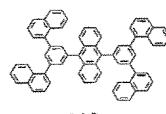


【0044】

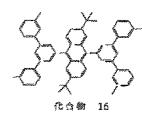
【化29】



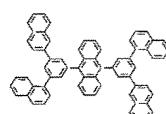
化合物 15



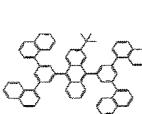
化合物 21



化合物 16



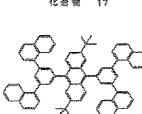
化合物 22



化合物 17



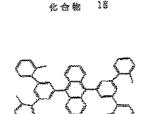
化合物 23



化合物 18



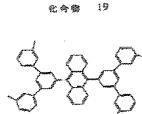
化合物 24



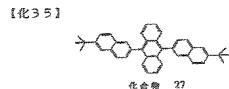
化合物 19



化合物 25



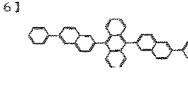
化合物 20

【0047】  
【化32】

化合物 27

【0051】

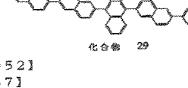
【化36】



化合物 28

【0052】

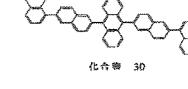
【化37】



化合物 29

【0053】

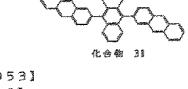
【化38】



化合物 30

【0054】

【化39】



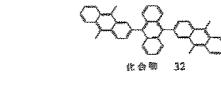
化合物 31

【0055】

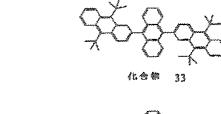
【化40】



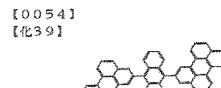
化合物 32



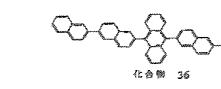
化合物 33



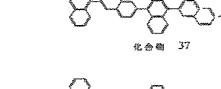
化合物 34



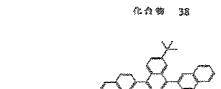
化合物 35



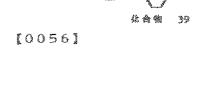
化合物 36



化合物 37



化合物 38



化合物 39

【0056】





た。  
 a) アノードは、ガラス基板上に導電性インジウム銅酸化物 (ITO) を被覆したものとした。その厚さは約1000Åとした。ITOガラスを市販のガラス板クリーナーで洗浄した。有機層の付着前に、市販のエッチャリングにおいてITO基板に酸素アラズマ洗浄を施した。  
 b) ITO基板の上に、タンタルポートソースを用いた真空蒸着法により正孔輸送層を付着させた。層厚は約600Åとした。  
 c) 正孔輸送層の上に、タンタルポートソースを用いた真空蒸着法により正孔輸送層を付着させた。層厚は約350Åとした。  
 d) 発光層の上に、タンタルポートソースを用いた真空蒸着法により電子輸送層を付着させた。層厚は約350Åとした。  
 e) 電子輸送層の上にカソード層を付着させた。層厚は約2000Åとした。カソードの原子組成は約10部のマグネシウム及び1部の銀とした。  
 【0102】上記一連の蒸着工程は、個々の層の蒸着工程間で真空を破壊することのない蒸着工程により完了した。次いで、完成したEJ素子を周囲環境から保護するためにドライグローブボックスの中の方ガラスプレ

ートで封止した。当該EJ素子の保有寿命を延ばすため、封止したパッケージには乾燥剤も入れておいた。  
 【0103】例17～22のEJ素子の断面を表2に示す。例17は、正孔輸送層としてアリールアミン(化合物3)を使用した例である。このEJ素子で得られる発光出力及び発光効率は、正孔輸送層としてアリールアミンの代わりに化合物2の芳香族炭化水素を使用した例18のEJ素子と比較して実質的に低くなかった。その他の点では、どちらのEJ素子も同一構造を有する。正孔輸送層として芳香族炭化水素を使用することにより、3.4%の効率上昇が実現された。例21は、正孔輸送層としてアリールアミン(化合物3)を使用した別の比較例である。このEJ素子で得られる赤発光出力及び発光効率は、正孔輸送層としてアリールアミンの代わりに化合物2の芳香族炭化水素を使用した例22のEJ素子と比較して実質的に低くなかった。その他の点では、どちらのEJ素子も同一構造を有する。正孔輸送層として芳香族炭化水素を使用することにより、8.0%の効率上昇が実現された。

## 【0104】

## 【表2】

例	正孔輸送層	ドーピングされた 発光層	電子輸送層	印加電圧 (V)	層厚 (Å)	電率 cd/A	発光色
例17	化合物3	Alq + 1%PD9	Alq	6.9	2219	11.1	緑
例18	化合物26	Alq + 1%PD9	Alq	6.5	2994	14.0	緑
例19	化合物21	Alq + 1%PD9	Alq	8.3	3133	15.6	緑
例20	化合物43	Alq + 1%PD9	Alq	8.5	2848	14.24	緑
例21	化合物3	Alq + 1%PD13	Alq	7.9	489	2.20	赤
例22	化合物29	Alq + 1%PD13	Alq	7.7	797	3.80	赤

【0105】本発明をその特定の好ましい具体的な態様を特に参照しながら詳細に説明したが、本発明の精神及び範囲内の変更、バリエーションが可能であることを理解すべきである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】二層型有機系EJ素子の横断面図である。

【図2】二層構造を変更したEJ素子の横断面図である。

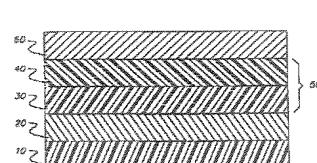
【図3】図1に示した二層構造を有する有機系EJ素子のエネルギー準位の断面図である。

## 【符号の説明】

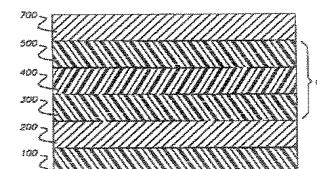
100…基板

20…アノード  
30…正孔輸送層  
40…電子輸送層  
50…有機系EJ媒体  
60…カソード  
100…基板  
200…アノード  
300…正孔輸送層  
400…発光層  
500…電子輸送層  
600…EJ媒体  
700…カソード

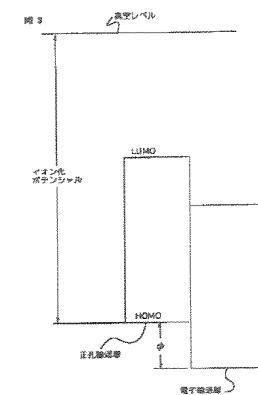
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 ケビン ビー クルベク  
アメリカ合衆国、ニューヨーク 14612,  
ロチュスター、デュウェイ アベニュ  
4698

## LIGHT EMITTING ELEMENT

Publication number: JP2001223082

Publication date: 2001-08-17

Inventor: KITAZAWA DAISUKE; TOMINAGA TAKESHI; KOHAMA TORU

Applicant: TORAY INDUSTRIES

Classification:

- international: *G09F9/30; C09K11/06; H01L27/32; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14; G09F9/30; C09K11/06; H01L27/28; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14; (IPC1-7): H05B33/14; C09K11/06; G09F9/30*

- European:

Application number: JP20000030373 20000208

Priority number(s): JP20000030373 20000208

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2001223082

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a light emitting element which has high luminosity, high color purity, and high efficiency of an electric energy. **SOLUTION:** A light emission element in which a luminescence substance exists between a positive electrode and a negative electrode, and emits light by the electric energy, is characterized by inclusion of a compound shown in formula (1) at least. In the formula (1), A is a perinone derivative and B is a substitution group of which the isotropic rotation to A is restricted by a solid repulsion between A-B or between B-B. The n is one of natural numbers of 1-4.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

